取扱説明書

株式会社島津理化　　100-841

カルシウムイオン選択電極（ＩＳＥ）

Calcium Ion Selective Electrode

CI-6727

ご使用に際しての安全上の注意事項

●この取扱説明書をよく読んで正しくご使用ください。
●いつでも取扱説明書が使用できるように大切に保管してください。
●当社では誤った使い方をしたときに生じる危険や損害の程度を，次のように規定しています。

⚠ 注 意	誤った取り扱いをすると，人が傷害を負ったり，物的損害の発生が想定される内容を示します。
注　記	機器を正しく使用していただくための情報を示しています。

絵表示の意味

	この絵表示は，禁止事項を示しています。 この絵表示の近くに，具体的な禁止内容を表記しています。

安全上の注意

⚠　注　　意

	電極本体の樹脂や，検出子と電極の接着を侵す有機化合物を含むサンプルや疎水性のサンプルは，測定しないでください。また，極性の高い溶媒を含むサンプルも，ゆっくりと電極を侵し，寿命が短くなるので測定しないでください。

１．はじめに

この度は,『カルシウムイオン選択電極 CI-6727』をお買い上げいただきまことにありがとうございます。

カルシウムイオン選択電極は，ゲル状のカルシウムイオン交換膜体からなり，薄膜がカルシウム溶液と接触すると，溶液中のイオン濃度に応じて電極の電位差が発生します。カルシウムイオン選択電極を，別途用意した ISE/ORP アンプとインターフェイスに接続してこの電極電位を測定すれば，あらかじめ作成した検量線からイオン濃度を算出することができます。

２．製品構成

① カルシウムイオン選択電極.....1 本
② 充填溶液ボトル.....1 本
③ 充填用ピペット.....1 本
④ 取扱説明書（本書）.....1 部

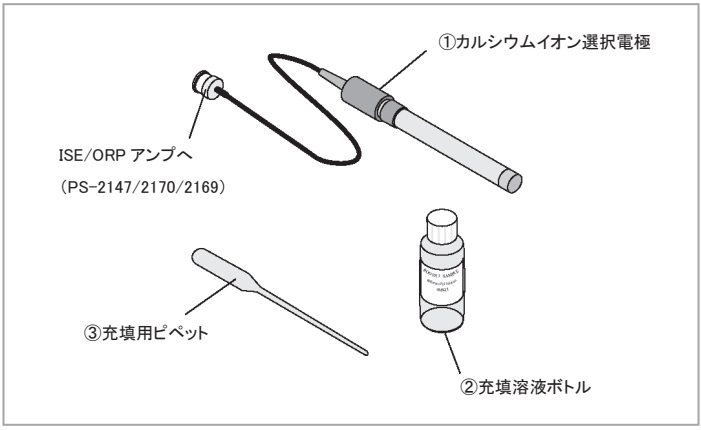

図 1　製品構成

本製品での測定に別途必要なセンサ（ISE/ORP アンプとして機能する下記いずれか）

・100-819 pH/温度センサ PS-2147
・100-730 マルチ化学センサ PS-2170
・100-733 マルチ水質センサ PS-2169

３．電極仕様

測定可能濃度範囲	1×10^{-6} ～ 1M
pH 範囲	3 ～ 10
温度範囲	0 ～ 40 ℃
抵抗	1～4 MΩ
再現性	±2%
本体寸法	φ12mm×110mm
ケーブル長さ	1m

４．測定理論

測定した電極電位と溶液中のイオン活量との関係は，ネルンストの式で表されます。

$$E = E_0 + S\log X$$

ここで，

E ＝ 測定した電極電位

E_0 ＝ 基準電位（定数）

S ＝ 比例係数（検量線の傾き）

X ＝ 溶液中イオン活量

全イオン濃度 C_t は，自由イオン C_f と，錯体化または結合したイオン C_b の総和であり，電極はこの自由イオンのみに応答することができます。自由イオンの濃度は次のように表されます。

$$C_f = C_t - C_b$$

活量 X と自由イオン濃度 C_f の関係は，活量係数 γ によって次のように示されます。

$$X = \gamma C_f$$

この活量係数 γ は全イオン強度 I によって変化し，この I は以下のように定義されます。

$$I = \frac{1}{2}\Sigma C_X Z_X{}^2$$

ここで，

C_x ＝ イオン X の濃度

Z_x ＝ イオン X の電荷

Σ ＝ 溶液中のあらゆるタイプのイオンの総和

測定対象以外のイオンの中に，イオン強度が一定で，多種に比べて圧倒的に大きいものがある場合，全イオン強度はほぼそのイオンの強度によって決まり，一定となります。（測定対象イオンの強度には依存しません。）

このとき，活量係数 γ も一定となりますので，ネルンストの式は以下のように変形できます。

$$E = E_0 + S\log X$$
$$= E_0 + S\log \gamma C_f$$
$$= E_0 + S\log \gamma + S\log C_f$$

ここで $E_0 + S\log\gamma$ を新たに定数 E_0 とすれば，以下の式が成り立ちます。

$$E = E_0 + S\log C_f$$

５．実験の準備

5.1 電極

1）カルシウムイオン選択電極の先端部を覆っているゴム製　キャップを取り外します。

2）スリーブをずらし，ピペットを用いて充填溶液を充填穴に入れます。

3）カルシウムイオン選択電極を ISE/ORP アンプに接続します。

4）ISE/ORP アンプをインターフェイスに接続します。

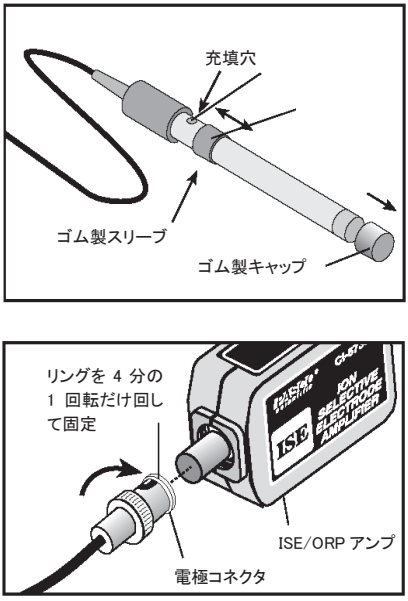

図２ 電極の準備

5.2 各種溶液

溶 液 名	溶 媒	溶 質
イオン強度調整剤(ISA) 4M KCl	蒸留水 1000mL	・塩素酸カリウム(KCl) 298g
塩化カルシウム標準液 0.1M $CaCl_2$	蒸留水 1000mL	・塩化カルシウム($CaCl_2 2H_2O$)14.7g

６． 電極の校正

6.1 校正液の測定

1） 標準液から低濃度（C_L=10^{-3}M）の校正液 100mL を希釈して用意し，2mL の調整剤と共にビーカーに入れ，マグネチックスターラで撹拌します。

2） 電極を校正液に浸し，ISE 電圧表示が安定したら，その値（E_L）を記録します。

3） 標準液から高濃度（C_H=10^{-2}M）の校正液 100mL を希釈して用意し，2mL の調整剤と共にビーカーに入れ，マグネチックスターラで撹拌します。

4） 電極を校正液に浸し，ISE 電圧表示が安定したら，その値（E_H）を記録します。

6.2 検量線の傾きと基準電位の計算

低濃度校正液と高濃度校正液の濃度と電圧の関係は，以下のように表すことができます。

$$E_L = E_o + S\log C_L$$

$$E_H = E_o + S\log C_H$$

ここで E_0は基準電位を示します。
比例係数 S（=検量線の傾き）は以下のように表すことができます。

$$E_H - E_L = S\log\left(\frac{C_H}{C_L}\right)$$

$$\therefore \text{傾き } S = \frac{E_H - E_L}{\log\left(\frac{C_H}{C_L}\right)}$$

求めた傾きから，基準電位 E_0を求めることができます。

$$E_o = E_L - S\log C_L$$

この測定から得られる代表的な検量線を以下に示します。

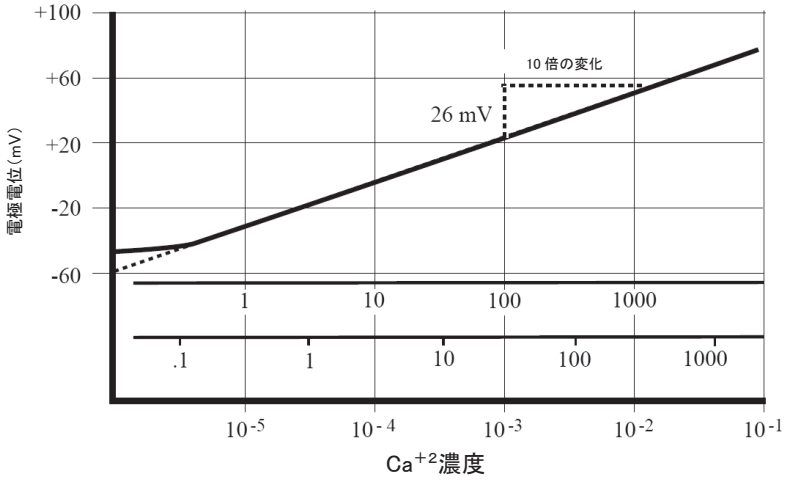

図３ カルシウム電極の代表的な検量線

注　記	検量線が直線となる領域内であれば，上記で求めた傾き *S* と基準電位 E_0そして測定電圧 *E* から，計算によりサンプル溶液の濃度 *C* を求めることができます。したがって，片対数グラフ用紙を用いた検量線の作成は必ずしも必要はありません。 $$イオン濃度\ C = 10^{\left(\frac{E-E_0}{S}\right)}$$ また，この計算式は SPARK PS−2008A などのデータロガーにあらかじめ入力することにより，自動的にイオン濃度が算出されるファイルを作成することができます。詳しい入力方法はデータロガーの取扱説明書をご覧ください。

7．サンプル溶液の測定

1）測定するサンプル溶液 100mL を用意し，2mL の調整剤と共にビーカーに入れ，マグネチックスターラで撹拌します。

2）電極を校正液に浸し，ISE 電圧表示が安定したら，その値（E）を記録します。

3）イオン濃度 C を計算により求めるか，データロガー上に計算値を表示します。

注　記	測定におけるヒント ・ 精密に測定するためには，すべてのサンプルと校正液を同じ温度にする必要があります。温度に 1℃の差があると，おおよそ 2%の測定誤差が出ます。 ・ センサの薄膜は水を吸収し，乳白色になることがあります。これによる性能への影響はありません。 ・ 正確な測定を行うためには，丁寧に撹拌し続けることが必要です。マグネチックスターラには，溶液温度を変化させるほどの熱が発生することがあります。この影響を和らげるために，薄い発泡スチロールのような断熱材を 1 枚，マグネチックスターラとビーカーの間に入れます。 ・ 測定後は電極を蒸留水ですすぎ，拭いて乾燥させます。拭き取りには，拭き取り用のタオル等のきれいな紙や布を使用して薄膜の汚染を防ぎます。 ・ イオン強度の高いサンプルを測定するときは，サンプル溶液にイオン組成が似た（濃度が既知の）標準液を作って検量線を引き直してから測定してください。 ・ 電極を校正液やサンプル溶液に浸した後，薄膜に気泡がないことを必ず確認します。 ・ 電極の応答が遅い場合，電極への干渉が原因になっていることがあります。適正な性能を回復するためには，電極を蒸留水に約 5 分間浸し，薄膜を洗浄してすすいだ後，標準液に約 5 分間浸します。

8．電極の特性

8.1 再現性

電極の校正を 1 時間ごとに行えば，電極の測定値の再現性は±2%程度に収まります。気温の変動，ドリフト，ノイズなどの要因により，再現性には限界があります。電極の動作範囲内では再現性は濃度に依存しません。

8.2 干渉

表に示す陽イオンは，カルシウム電極での測定を行うサンプル中の濃度が高くなると，干渉・測定誤差・電極のドリフトなどを引き起こす原因になるイオンです。電極のドリフトや反応速度の低下が起こった場合，表に示されたイオンによる高い干渉が発生している可能性があります。この場合，電極を 5 分間蒸留水につけ，さらに 5 分間カルシウム校正液に浸し，適切な反応を回復させます。

10%の誤差が見こまれる干渉イオンの濃度

干渉(M)	10^{-2}M Ca^{2+}	10^{-2}M Ca^{2+}	10^{-2}M Ca^{2+}
Mg^{2+}	1.0×10^{1}	1.0×10^{0}	1.0×10^{-1}
Zn^{2+}	1.0×10^{1}	1.0×10^{0}	1.0×10^{-1}
Ba^{2+}	7.0×10^{0}	7.0×10^{-1}	7.0×10^{-2}
K^{+}	4.0×10^{0}	4.0×10^{-1}	4.0×10^{-2}
Na^{+}	2.0×10^{0}	2.0×10^{-1}	2.0×10^{-2}
Ni^{2+}	5.0×10^{-1}	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-3}
Cu^{2+}	4.0×10^{-1}	4.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}
Fe^{2+}	2.0×10^{-1}	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-4}
Sr^{2+}	6.0×10^{-2}	6.0×10^{-3}	6.0×10^{-4}
H^{2+}	4.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-4}
Hg^{2+}	4.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-4}
Pb^{2+}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-6}

8.3 温度の影響

電極に生じる電位差は温度による影響を受けるため，サンプルと校正液は同じ温度にする必要があります。10^{-3}M の場合，1℃の温度差があると 2%の誤差が生じます。電極の基準電位やネルンストの式中の“S”で示される検量線の傾きは温度によって変化します。

検量線の傾きに関する温度と理論値

温度［℃］	S
0	27.10
10	28.09
20	29.08
25	29.58
30	30.07
40	31.07

8.4 電極の応答

電極電位の安定した読み取り値の 99%に達するまでに要する時間，すなわち電極応答時間は 1.0×10^{-4} 濃度溶液での 1 分以下から検出限界近くでの数分まで様々です。

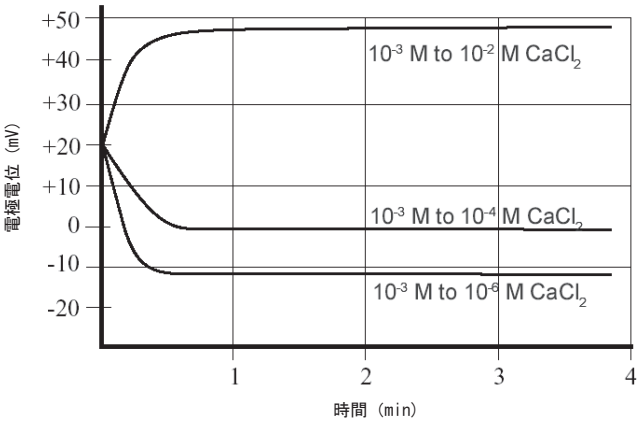

図４ $CaCl_2$における電極の代表的な応答時間

8.5 ｐＨの影響

カルシウム電極の動作範囲は pH3～pH10 までです。これ以外の pH 値で電極を使うと，カルシウム薄膜に悪影響を与えます。水素イオンの存在は低レベルカルシウムの測定を干渉し，またカルシウムイオンを錯化します。

8.6 塩の生成

硫酸イオン，炭酸水素イオン，炭酸イオンは，カルシウムと結合する代表的なイオンです，化合して塩となる割合は，カルシウムイオンの濃度，錯イオンの濃度，溶液の pH，溶液の全イオン強度によって決まります。電極で測定できるのは，遊離しているカルシ

ウムイオンのみです。サンプル内に塩が生じて，遊離カルシウムイオン濃度が減少すると，正確に測定できません。

硫酸カルシウム $CaSO_4$ が生成しないようにするためには，硫酸イオンの濃度は 5×10^{-4} M（50ppm）以下にする必要があります。また，炭酸カルシウム $CaCO_3$ や炭酸水素カルシウム $Ca(HCO_3)_2$ が生成しないようにするためには，溶液の pH を 7 以下にして，炭酸イオンと炭酸水素イオンの濃度の合計を 3×10^{-3}M（炭酸が 280ppm）以下にする必要があります。

8.7 電極の寿命

電極の寿命は，通常の実験での使用で約 6 ヶ月です。長時間の連続測定を行うと，稼動寿命が短くなり 2，3 ヶ月になることもあります。応答時間が長くなり，校正が困難になるほど検量線の傾きが小さくなった場合は，電極の交換が必要になります。

９．電極の保管

カルシウム電極は，10^{-2}M のカルシウム溶液に入れて短期間保管することができます。2 週間を越える長期保管の場合は，カルシウム薄膜を蒸留水ですすぎ乾燥させ，出荷時に同梱している保護キャップを先端部に被せます。もし，詰め替え用の充填溶液があれば，電極から使用済みの充填溶液を抜き，充填穴にゴム製スリーブを取り付けて保管します。

製品安全データシート

製品名称	カルシウムイオン選択電極 充填溶液 Reference Fill Solution, 4M KCl & Saturated Ag^+
製品 No	100-841
製造者	Van London pHoenix Company 6103 Glenmont Dr. Houston, Texas 77081
輸入・販売者 緊急連絡先	株式会社 島津理化 京都事業所　技術課 604-8445　京都市中京区西ノ京徳大寺 1 番地 TEL:075-823-2815 FAX:075-823-2804
製品説明	イオン選択電極に充填し，電極電位を得るために使用する，付属溶液である。
組成および成分	CAS 7783-90-6　塩化銀　含有率 0.001% CAS 7447-40-7　塩化カリウム　含有率 30% CAS 7732-18-5　蒸留水　含有率 69.999%
物理的性質	沸点: 104°C 比重: 1.1 蒸気圧: N/A 凝固点: −4°C 蒸気密度: N/A pH: 5.5 ～ 8 溶解性: 可溶性 外観/臭い: 無色，無臭 引火点：引火しない 安定性：安定 混触危険物質：還元物，B，BaS，Na アセテート，Ti，S，トリクロロエチレン，チャコール 危険有害な分解生成物：窒素酸化物
暴露による影響	皮膚，傷口，目に付着した場合，刺激を引き起こすことがある。
注意事項 	【安全対策】 取扱い後はよく手を洗うこと。この製品を使用する時に，飲食または喫煙をしないこと。粉じん，ヒューム，蒸気，スプレーを吸入しないこと。環境への放出を避けること。 【応急措置】 飲み込んだ場合，口をすすぐこと。気分が悪い時は，医師に連絡すること。眼に入った場合，水で数分間注意深く洗うこと。次に，コンタクトレンズを着用していて容易に外せる場合は外すこと。その後も洗浄を続けること。眼の刺激が続く場合は，医師の診断，手当てを受けること。気分が悪い時は，医師の診断，手当てを受けること。漏出物を回収すること。 【保管】 製品状態を維持するため，キャップを確実に閉め，室温にて保管すること。 【廃棄】 自治体の廃液処理基準に従うこと。
関連法規	化審法 分類：既存物質，官報公示整理番号：1-4 および 1-228

MEMO

© Copyright 2011 株式会社島津理化

株式会社島津理化

〒136-0071　東京都江東区亀戸６丁目１番８号
TEL.（03）5626-6600　　URL：http://www.shimadzu-rika.co.jp

本製品の技術的お問合せは，コールセンターまで
フリーダイヤル　0120-376-673（携帯電話，PHS ではご利用になれません。）
受付時間　平日 9：00～12：00，13：00～17：00
e-mail：soudan@shimadzu-rika.co.jp　　FAX：（075）823-2804

M100841D1111TY001-A